

(19)世界知的所有権機関
国際事務局(43)国際公開日
2005年8月18日 (18.08.2005)

PCT

(10)国際公開番号
WO 2005/075406 A1(51)国際特許分類⁷:
67/29, 303/28, 303/44, 309/66

C07C 69/54,

(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 出光興産
株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒
1008321 東京都千代田区丸の内三丁目1番1号 Tokyo
(JP).

(21)国際出願番号: PCT/JP2005/001404

(22)国際出願日: 2005年2月1日 (01.02.2005)

(25)国際出願の言語: 日本語

(26)国際公開の言語: 日本語

(30)優先権データ:

特願2004-029034	2004年2月5日 (05.02.2004)	JP
特願2004-066626	2004年3月10日 (10.03.2004)	JP
特願2004-218686	2004年7月27日 (27.07.2004)	JP
特願2004-296542	2004年10月8日 (08.10.2004)	JP

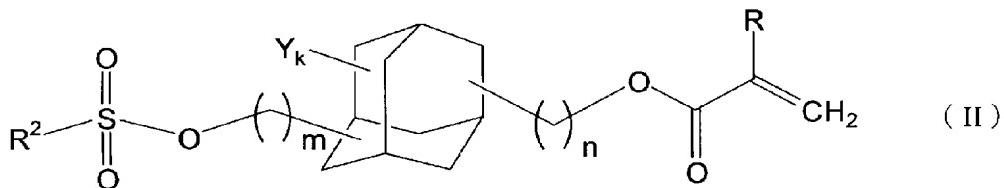
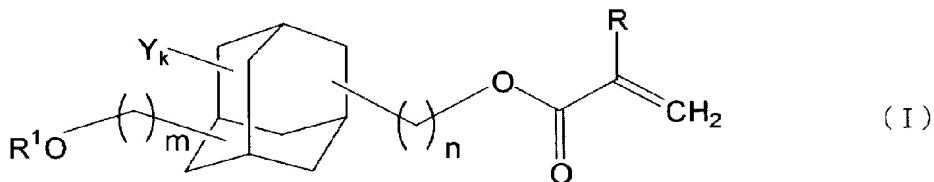
(72)発明者; および

(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 畠山直良
(HATAKEYAMA, Naoyoshi) [JP/JP]; 〒2990193 千葉
県市原市姉崎海岸1番地1 Chiba (JP). 田中慎司
(TANAKA, Shinji) [JP/JP]; 〒2990193 千葉県市原市姉
崎海岸1番地1 Chiba (JP). 大野英俊 (Ono, hidetoshi)
[JP/JP]; 〒2990193 千葉県市原市姉崎海岸1番地1
Chiba (JP). 岡田保也 (OKADA, Yasunari) [JP/JP]; 〒
2990193 千葉県市原市姉崎海岸1番地1 Chiba (JP).

/続葉有/

(54)Title: ADAMANTANE DERIVATIVES AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54)発明の名称: アダマンタン誘導体及びその製造方法



WO 2005/075406 A1

(57) Abstract: An adamantan derivative (I) having a structure represented by the general formula (I); an adamantan derivative (II) having a structure represented by the general formula (II); and a process for producing these adamantan derivatives. An alcohol form of an adamantan compound is reacted with a sulfonyl compound to obtain the adamantan derivative (II), which is then reacted with an alcohol to obtain the adamantan derivative (I). The adamantan derivative (I) and adamantan derivative (II) respectively having structures represented by the general formula (I) and general formula (II) each is a novel adamantyl (meth)acrylate compound and useful as a monomer for functional resins such as a photosensitive resin in the field of photolithography. [Chemical formula 1] (I) [Chemical formula 2] (II)

(57) 要約: 本発明は、一般式(I)で表される構造を有するアダマンタン誘導体(I)と一般式(II)で表される構造を有するアダマンタン誘導体(II)およびこれらのアダマンタン誘導体の製造方法を提供する。アダマンタン化合物のアルコール体をスルホニル化合物と反応させることによりアダマンタン誘導体(II)が得られ、次いで、アルコールと反応させることによりアダマンタン誘導体(I)が得られる。一般式(I)および一般式(II)で表される構造を有するアダマンタン誘導体(I)お

/続葉有/



(74) 代理人: 大谷 保, 外(OHTANI, Tamotsu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目25番2号 ブリヂストン虎ノ門ビル6階 大谷特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ヨーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

アダマンタン誘導体及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、新規なアダマンタン誘導体及びその製造方法に関し、さらに詳しくは、フォトリソグラフィー分野における感光性樹脂などの機能性樹脂のモノマーとして有用な新規なアルコキシ基置換アダマンチル(メタ)アクリレート類及びアルキルスルホニルオキシ置換アダマンチル(メタ)アクリレート類と、これらのアダマンタン誘導体を効率よく製造する方法に関する。

背景技術

[0002] アダマンタンは、シクロヘキサン環が4個、カゴ形に縮合した構造を有し、対称性が高く、安定な化合物であり、その誘導体は、特異な機能を示すことから、医薬品原料や高機能性工業材料の原料などとして有用であることが知られている。例えば光学特性や耐熱性などを有することから、光ディスク基板、光ファイバーあるいはレンズなどに用いることが試みられている(特許文献1、特許文献2)。

また、アダマンタンエステル類を、その酸感応性、ドライエッティング耐性、紫外線透過性などをを利用して、フォトレジスト用樹脂原料として、使用することが試みられている(特許文献3)。

一方、近年、半導体素子の微細化が進むに伴い、その製造におけるリソグラフィー工程において、さらなる微細化が要求されており、したがって、KrF、ArFあるいはF₂エキシマレーザー光などの短波長の照射光に対応したフォトレジスト材料を用いて、微細パターンを形成させる方法が種々検討されている。そして、前記エキシマレーザー光などの短波長の照射光に対応できる新しいフォトレジスト材料の出現が望まれている。従来、シリコン基板の密着性向上の目的で、水酸基を導入したモノマーは知られているが(特許文献4)、これまで知られていない機能性官能基をもったフォトレジスト材料が望まれている。

[0003] 特許文献1:特開平6-305044号公報

特許文献2:特開平9-302077号公報

特許文献3:特開平4-39665号公報

特許文献4:特開昭63-33350号公報

発明の開示

[0004] 本発明は、このような状況下でなされたもので、フォトリソグラフィー分野における感光性樹脂などの機能性樹脂のモノマーとして有用な新規なアダマンタン誘導体及びその製造方法を提供することを目的とするものである。

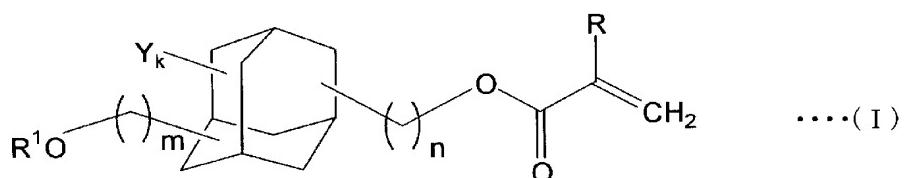
[0005] 本発明者らは、前記目的を達成するために銳意研究を重ねた結果、特定の構造を有するアルコキシ置換アダマンチル(メタ)アクリレート類およびメタンスルホニルオキシ置換アダマンチル(メタ)アクリレート類は、新規な化合物であって、その目的に適合し得ること、そしてこれらの化合物は、対応するアダマンチル基を有するアルコール体を原料として反応させることにより、効率よく製造し得ることを見出した。

本発明は、かかる知見に基いて完成したものである。

[0006] すなわち、本発明は、以下のアダマンタン誘導体およびその製造方法を提供するものである。

(1) 一般式(I)

[化1]



(式中、Rは水素原子、メチル基又はCF₃基、Yは炭素数1～10のアルキル基、ハロゲン原子、水酸基又は2つのYが一緒になって形成された=Oを示す。また、複数のYは同じでもよく、異なっていてもよい。R'は炭素数1～10のアルキル基又はシクロアルキル基を示し、その構造の一部にヘテロ原子及び／又はニトリル基を含んでいてもよい。kは0～14の整数を示し、m、nは独立に、0～4の整数を示す。)

で表される構造を有することを特徴とするアダマンタン誘導体。

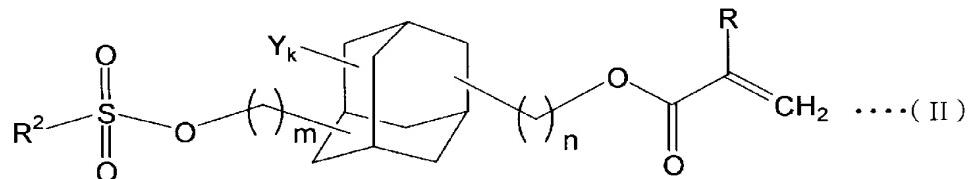
(2) Y以外の置換基が橋頭位に存在するものである(1)のアダマンタン誘導体。

(3) R¹が、Oに隣接する第3級の炭素を有するものである(1)又は(2)のアダマンタ

ン誘導体。

[0007] (4) 一般式(II)

[化2]



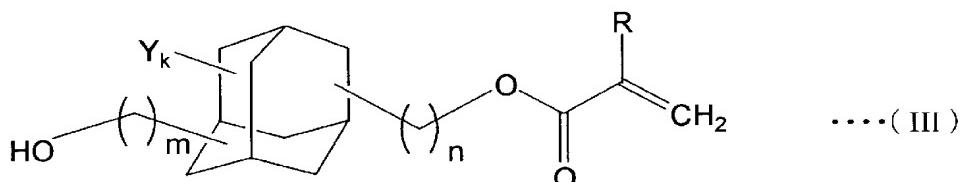
(式中、Rは水素原子、メチル基又はCF₃基、R²は炭素数1～10のアルキル基、フェニル基、アルキルフェニル基、又はCF₃基、Yは炭素数1～10のアルキル基、ハロゲン原子、水酸基又は2つのYが一緒になって形成された=Oを示す。また、複数のYは同じでもよく、異なっていてもよい。kは0～14の整数を示し、m、nは独立に、0～4の整数を示す。)

で表される構造を有することを特徴とするアダマンタン誘導体。

[0008] (5) R²がメチル基である(4)のアダマンタン誘導体。

(6) 一般式(III)

[化3]



(式中、Rは水素原子、メチル基又はCF₃基、Yは炭素数1～10のアルキル基、ハロゲン原子、水酸基又は2つのYが一緒になって形成された=Oを示す。また、複数のYは同じでもよく、異なっていてもよい。kは0～14の整数を示し、m、nは独立に、0～4の整数を示す。)

で表されるアダマンタン化合物のアルコール体と、一般式(IV)

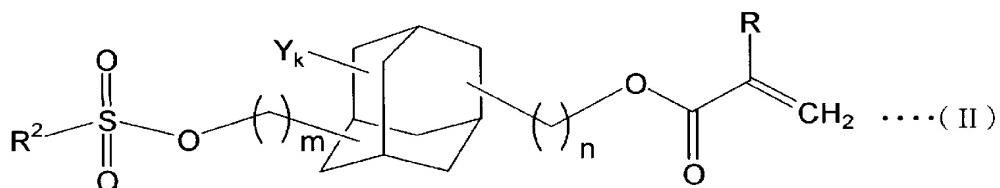
[化4]



(式中、R²は炭素数1～10のアルキル基、フェニル基、アルキルフェニル基、又はCF₃基を示し、Xは水酸基又はハロゲン原子を示す。)

で表されるスルホニル化合物を反応させることを特徴とする、一般式(II)

[化5]

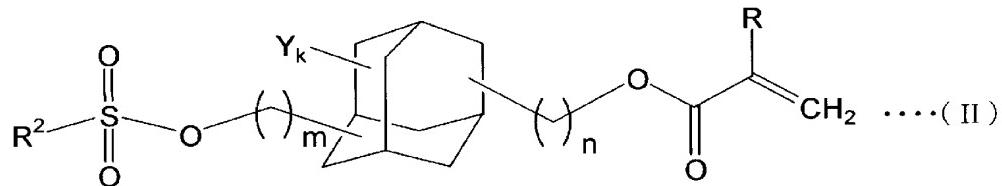


(式中、R、R²、Y、k、m及びnは前記と同じである。)

で表される構造を有するアダマンタン誘導体の製造方法。

- [0009] (7) 一般式(III)で表されるアダマンタン化合物のアルコール体と、一般式(IV)で表されるスルホニル化合物を、20°Cにおける誘電率が8以下の有機溶媒中で反応させる(6)のアダマンタン誘導体の製造方法。
- (8) 一般式(IV)で表されるスルホニル化合物が、メタノスルホニルハライドである(6)又は(7)のアダマンタン誘導体の製造方法。
- (9) 一般式(III)で表されるアダマンタン化合物のアルコール体と、一般式(IV)で表されるスルホニル化合物を反応させた後、反応終了液から反応生成物を分離し、次いで、該反応生成物に、その中に含まれる副生重合物に対する貧溶媒を加え、生成する副生重合物の沈殿を除去する(6)～(8)のアダマンタン誘導体の製造方法。
- (10) 副生重合物に対する貧溶媒が、メタノールである(9)のアダマンタン誘導体の製造方法。
- (11) 一般式(II)

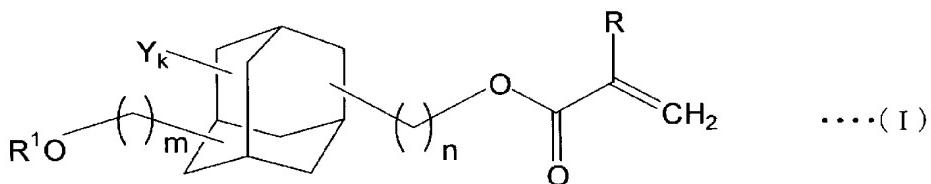
[0010] [化6]



(式中、Rは水素原子、メチル基又はCF₃基、R²は炭素数1～10のアルキル基、フェニル基、アルキルフェニル基又はCF₃基を示し、Yは炭素数1～10のアルキル基、ハロゲン原子、水酸基又は2つのYが一緒になって形成された=Oを示す。また、複数のYは同じでもよく、異なっていてもよい。kは0～14の整数を示し、m、nは独立に、0～4の整数を示す。)

で表される構造を有するアダマンタン誘導体を、アルコールと反応させることを特徴とする、一般式(I)

[化7]



(式中、R¹は炭素数1～10のアルキル基又はシクロアルキル基を示し、その構造の一部にヘテロ原子及び／又はニトリル基を含んでいてもよい。R、Y、k、m及びnは前記に同じである。)

で表されるアダマンタン誘導体の製造方法。

(12) 3-メタンスルホニルオキシ-1-アダマンチル(メタ)アクリレートをアルコールと反応させる(11)のアダマンタン誘導体の製造方法。

(13) アルコールが、第3級アルコールである(11)又は(12)のアダマンタン誘導体の製造方法。

発明を実施するための最良の形態

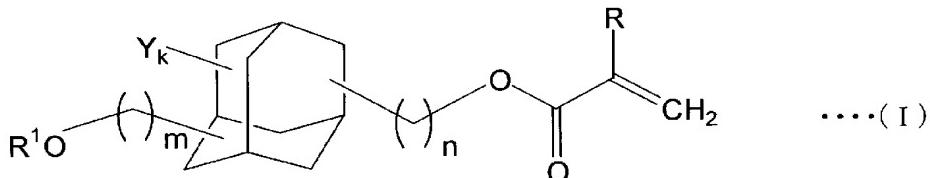
[0011] 以下において、本発明の一般式(I)で表される化合物をアダマンタン誘導体(I)、一般式(II)で表される化合物をアダマンタン誘導体(II)とする。これらのアダマンタン

誘導体は共に新規な化合物である。

次にこれらのアダマンタン誘導体及びその製造方法について説明する。

先ず、本発明のアダマンタン誘導体(I)は、一般式(I)

[0012] [化8]



[0013] で表される構造を有するアルコキシ基置換アダマンチル(メタ)アクリレート類である。

上記一般式(I)において、Rは水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基、Yは炭素数1～10のアルキル基、ハロゲン原子、水酸基又は2つのYが一緒になって形成された=Oを示す。ここで、複数のYは同じでもよく、異なっていてもよい。R¹は炭素数1～10のアルキル基を示し、その構造の一部にヘテロ原子及び／又はニトリル基を含んでいてもよい。kは0～14の整数を示し、m、nは独立に、0～の整数、好ましくは0又は1を示す。なお、mが0の場合およびnが0の場合は、アダマンチル基に酸素が直結した構造を示す。

上記において、Y、R¹における炭素数1～10のアルキル基として、メチル基、エチル基、各種プロピル基、各種ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種ヘプチル基、各種オクチル基、各種ノニル基、各種デシル基を挙げることができ、これらは直鎖状、分岐状いずれでもよい。このアルキル基は、ハロゲン原子、水酸基等によって置換されたものであってもよい。また、R¹はシクロアルキル基をも示す。R¹のアルキル基又はシクロアルキル基が、その構造の一部にヘテロ原子及び／又はニトリル基を含むものであると、感光性樹脂として用いた場合、レジストパターンの側面に発生する凸凹がより改善される。

[0014] R¹として、具体的には、下記のものを挙げることができる。第1級炭素と結合しているものとして、メチル基、エチル基、1-プロピル基、1-ブチル基、1-ペンチル基、3-メチル-1-ブチル基、2-メチル-1-ブチル基、2, 2-ジメチル-1-ブチル基、3, 3-ジメチル-1-ブチル基、シクロヘキシルメチル基、1-アダマンチルメチル基、3-ヒドロ

キシメチル-1-アダマンチルメチル基、2-ヒドロキシ-1-エチル基、2, 3-ビスヒドロキシプロピル基、2, 2, 2-トリス(ヒドロキシメチル)-エチル基、2-クロロ-1-エチル基等を挙げることができる。

第2級炭素と結合しているものとして、2-プロピル基、2-ブチル基、2-ペンチル基、3-メチル-2-ブチル基、3, 3-ジメチル-2-ブチル基、シクロヘキシル基、2-アダマンチル基、4-オキソ-2-アダマンチル基、1-メキシ-2-プロピル基、1, 3-ジヒドロキシ-2-プロピル基等を挙げることができる。

第3級炭素と結合しているものとして、2-メチル-2-プロピル基(tert-ブチル基)、2-メチル-2-ブチル基(tert-ペンチル基)、2, 3-ジメチル-2-ブチル基(tert-ヘキシル基)、1-アダマンチル基、3-ヒドロキシ-1-アダマンチル基、4-オキソ-1-アダマンチル基、パーフルオロ-1-アダマンチル基、パーフルオロ-3-ヒドロキシ-1-アダマンチル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-エチルシクロペンチル基、2-メチル-2-アダマンチル基等を挙げることができる。

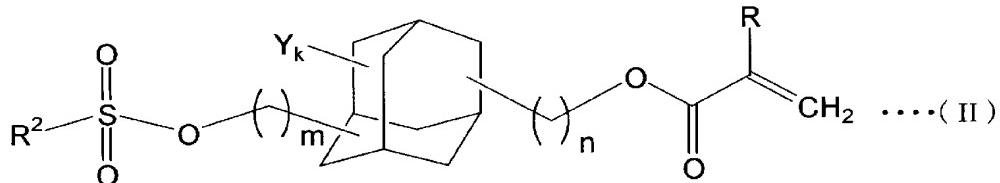
[0015] 新規物質としての利用価値の点で、R¹はOに隣接する第3級炭素を有するものが好ましく、中でも、tert-ブチル基、tert-ペンチル基、tert-ヘキシル基が好ましい。また、Y以外の置換基は橋頭位に存在するものが好ましい。

Yにおけるハロゲン原子として、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素を挙げることができる。

[0016] 前記一般式(I)で表される特に好ましい化合物として、例えば、3-tert-ペンチルオキシ-1-アダマンチル メタクリレート、3-tert-ブチルオキシ-1-アダマンチル アクリレート、3-tert-ペンチルオキシ-1-アダマンチル 2-トリフルオロメチルアクリレート、3-tert-ヘキシルオキシ-1-アダマンチル メタクリレート、3-tert-ペンチルオキシメチル-1-アダマンチルメチル メタクリレート、3-tert-ブチルオキシメチル-1-アダマンチルメチル 2-トリフルオロメチルアクリレート、3-tert-ブチルオキシ-パーフルオロ-1-アダマンチル メタクリレート、3-tert-ペンチルオキシ-パーフルオロ-1-アダマンチル アクリレートなどを挙げることができる。

[0017] 次に、アダマンタン誘導体(II)について説明する。本発明のアダマンタン誘導体(II)は、一般式(II)

[0018] [化9]



[0019] で表される構造を有するスルホニルオキシ置換アダマンチル(メタ)アクリレート類である。

上記一般式(II)において、Rは水素原子、メチル基又はCF₃基、R²は炭素数1～10のアルキル基、フェニル基、アルキルフェニル基、又はCF₃基、Yは炭素数1～10のアルキル基、ハロゲン原子、水酸基又は2つのYが一緒になって形成された=Oを示す。また、複数のYは同じでもよく、異なっていてもよい。kは0～14の整数を示し、m、nは独立に、0～4の整数を示す。なお、mが0の場合およびnが0の場合は、アダマンチル基に酸素が直結した構造を示す。

上記において、R²の炭素数1～10のアルキル基としては、前述のものを挙げることができる。アルキルフェニル基としては、メチルフェニル基、エチルフェニル基、プロピルフェニル基などを挙げることができる

[0020] 前記一般式(II)で表されるアダマンタン誘導体(II)として、R²がメチル基であるもの、3-メタンスルホニルオキシ-1-アダマンチル メタクリレート、3-メタンスルホニルオキシ-1-アダマンチル アクリレート、3-メタンスルホニルオキシ-1-アダマンチル 2-トリフルオロメチルアクリレート、1-メタンスルホニルオキシ-4-アダマンチル メタクリレート、1-メタンスルホニルオキシ-4-アダマンチル アクリレート、1-メタンスルホニルオキシメチル-1-アダマンチルメチル メタクリレート、3-メタンスルホニルオキシメチル-1-アダマンチルメチル 2-トリフルオロメチルアクリレート、3-メタンスルホニルオキシメチル-1-アダマンチルメチル 2-トリフルオロメチルアクリレート、3-メタンスルホニルオキシメチル-1-アダマンチルメチル 2-トリフルオロメチルアクリレート、3-メタンスルホニルオキシメチル-1-アダマンチルメチル 2-トリフルオロメチルアクリレート、3-メタンスルホニルオキシメチル-1-アダマンチルメチル 2-トリフルオロメチルアクリレート、3-メタンスルホニルオキシメチル-1-アダマンチルメチル 2-トリフルオロメチルアクリレートなどなどを好ましく挙げることができる。

[0021] 次に、上記のアダマンタン誘導体(I)およびアダマンタン誘導体(II)の好ましい製造

方法について説明する。

先ず、アダマンタン誘導体(II)は、前記一般式(III)で表されるアダマンタン化合物のアルコール体を、前記一般式(IV)で表されるスルホニル化合物と反応させることにより製造される。

原料の一般式(III)で表されるアダマンタン化合物のアルコール体として、3-ヒドロキシ-1-アダマンチル メタクリレート、3-ヒドロキシ-1-アダマンチル アクリレート、3-ヒドロキシ-1-アダマンチル 2-トリフルオロメチルアクリレート、3-ヒドロキシメチル-1-アダマンチルメチル メタクリレート、3-ヒドロキシメチル-1-アダマンチルメチル アクリレート、3-ヒドロキシメチル-1-アダマンチルメチル 2-トリフルオロメチルアクリレート、3-ヒドロキシ-パーフルオロー-1-アダマンチル メタクリレート、3-ヒドロキシ-パーフルオロー-1-アダマンチル アクリレートなどのヒドロキシル基含有アダマンチル(メタ)アクリレート類を挙げることができる。

[0022] 次に、一般式(IV)で表されるスルホニル化合物は、反応性の点から、Xが水酸基よりもハロゲン原子のものが好ましく、特に工業的な面で塩素原子であるものが好ましい。該スルホニル化合物としては、例えばメタンスルホニルクロライド、エタンスルホニルクロライド、プロパンスルホニルクロライド、p-トルエンスルホニルクロライド、トリフルオロメタンスルホニルクロライドなどを挙げられるが、これらの中でメタンスルホニルクロライドが好ましい。

前記一般式(III)で表されるアダマンタン化合物のアルコール体と一般式(IV)で表されるスルホニル化合物の仕込み比は、アダマンタン化合物1モルに対してスルホニル化合物が1~1.5モルの範囲が好ましい。

[0023] この反応において、一般に触媒として塩基が使用され、必要により溶媒が使用される。

塩基として、ナトリウムアミド、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリオクチルアミン、ピリジン、N, N-ジメチルアニリン、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]ノネン-5(DBN)、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデセン-7(DBU)、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水素化ナトリウム、炭酸カリウム、酸化銀、ナトリウムメキシド、カリウムt-ブトキシド等を挙げることができる。これらの触媒は、一種を単独で用いてもよく、二種以上

を組み合わせて用いてもよい。

[0024] この反応においては、通常、溶媒が使用される。該溶媒としては、原料であるヒドロキシル基含有アダマンチル(メタ)アクリレート類の溶解度が、反応温度において、0.5質量%以上、望ましくは5質量%以上のものが好ましく用いられる。溶媒量は反応混合物中のヒドロキシル基含有アダマンチル(メタ)アクリレート類の濃度が0.5質量%以上、望ましくは5質量%以上となる量である。この際、アダマンタン誘導体(II)は懸濁状態でもよいが、溶解していることが望ましい。また、使用前に溶媒中の水分を取り除くことが望ましい。具体的には、n-ヘキサン、n-ヘプタン等の炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、ジクロロメタン、四塩化炭素等のハロゲン系溶媒、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルスルホキシドなどを挙げることができる。これらの溶媒は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を混合して用いてもよい。

[0025] これらの中で、溶媒として20°Cにおける誘電率が8以下の有機溶媒を使用することが好ましい。このような低誘電率の溶媒を用いることにより、高収率で目的のアダマンタン誘導体(II)を製造できると共に、重合体の生成も抑制できるので、ハンドリングの面においても改善される。このような溶媒としては、具体的には、トルエン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、シクロヘキサン等の炭化水素系溶媒、酢酸エチルなどのエステル系溶媒および、これらの溶媒と、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒との混合溶媒を挙げができる。これらの溶媒は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を混合して用いてもよい。

溶媒として上記の低誘電率の溶媒を用いる場合には、反応後、水洗により塩を除き、その後、晶析により、アダマンタン誘導体(II)を分離することができる。

[0026] 反応温度については、通常、-200～200°Cの範囲が採用される。この範囲であれば、反応速度が低下することもなく、反応時間が長くなり過ぎることもない。また、重合物の副生が増加することもない。好ましくは-200～100°C、更に好ましくは-50～50°Cの範囲である。

反応圧力については、通常、絶対圧力で0.01～10MPaの範囲が採用される。この範囲であれば、特別な耐圧の装置は必要ではなく、経済的である。好ましくは、常

圧～1MPaの範囲である。

反応時間については、通常、1分～24時間、好ましくは5分～6時間、より好ましくは30分～6時間の範囲である。

[0027] なお、一般式(II)で表されるスルホニル化合物のR²がメチル基の場合には、反応終了液から反応生成物を分離し、次いで、該反応生成物に、その中に含まれる副生重合物に対する貧溶媒を加え、生成する副生重合物の沈殿を除去することによって副生物と分離することができる。その場合、貧溶媒として、メタノール、エタノール、ジエチルエーテルなどが使用でき、なかでもメタノールが好ましい。

具体的には、反応終了液に水を加えて、メタンスルホニルハライドを失活させたのち、溶媒を留去し、残液を洗浄して触媒を除去する。次いで、残液中に含まれる副生重合物に対する貧溶媒、例えばメタノールを加え、該副生重合物を沈殿させ、これを濾過などの手段により除去したのち、貧溶媒を留去させる。次に、貧溶媒留去後の残渣を、例えばエーテル系溶媒を用いて再結晶することにより、目的のR²がメチル基であるアダマンタン誘導体(II)を高純度で得ることができる。

目的とする反応生成物の精製については、蒸留、晶析、カラム分離などが採用可能であり、生成物の性状と不純物の種類により精製方法を選択すればよい。

[0028] アダマンタン誘導体(I)は、前記一般式(III)で表されるアダマンタン化合物のアルコール体を、一般式(IV)で表されるスルホニルハライド化合物と反応させることによってアダマンタン誘導体(II)とし、次いで、アルコールと反応させることにより得ることができる。その他、予めエーテル化した後、最後に(メタ)アクリレート化することもできる。

すなわち、アダマンタン誘導体(I)の製造方法は、前記一般式(III)で表されるアダマンタン化合物のアルコール体を下記一般式(IV)

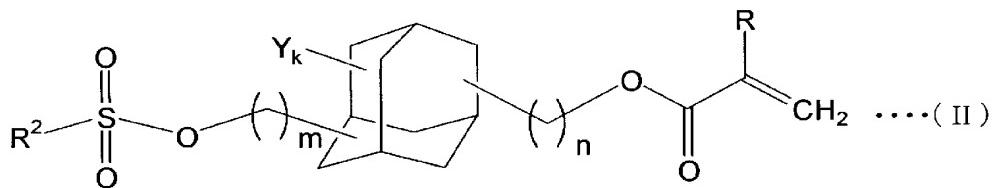
[0029] [化10]



(式中、R²は前記に同じであり、Xはハロゲン原子を示す。)

で表されるスルホニルオキシハライド化合物と反応させて、下記一般式(II)

[0030] [化11]



(式中、R、R²、Y、k、m及びnは前記に同じである。)

[0031] で表されるスルホニルオキシ体を得る工程(第1工程:スルホニル化工程)と、該スルホニルオキシ体を下記一般式(V)



(式中、R¹は前記に同じである。)

で表されるアルコールと反応させて目的のアダマンタン誘導体(I)を得る工程(第2工程:エーテル化工程)

からなる。以下、これらの工程を順に説明する。

[0032] (1) 第1工程(スルホニル化工程)

第1工程で用いられるスルホニルオキシハライド化合物は、前記の一般式(IV)で表されるスルホニル化合物と同様であり、スルホニルオキシ体は、前記の一般式(II)で表されるアダマンタン誘導体(II)と同様である。従ってスルホニルオキシ体(II)は、上記のアダマンタン誘導体(II)の製造法と同様の方法により製造することができる。

[0033] (2) 第2工程(エーテル化工程)

第2工程は、スルホニルオキシ体(II)を一般式(V)で表されるアルコールと反応させて目的のアダマンタン誘導体(I)を得る工程である。このスルホニルオキシ体(II)と

しては、3-メタンスルホニルオキシ-1-アダマンチル(メタ)アクリレートなどのメタンスルホニルオキシ置換アダマンチル(メタ)アクリレート類が好適に用いられる。

一般式(V)で表されるアルコールは、R¹として前記に述べたものが使用できるが、本願発明の新規物質としての利用価値の点でtert-ブチルアルコール、tert-ペンチルアルコール、tert-ヘキシリアルコールなどのOに隣接する第3級の炭素を有する第3級アルコールが好ましい。仕込み割合については、第1工程で得られたスルホニルオキシ体(II)1モルに対して1-1.5モルの範囲であればよい。

[0034] この反応において、一般に触媒として塩基が使用され、必要により溶媒が使用される。

塩基として、ナトリウムアミド、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリオクチルアミン、ピリジン、N, N-ジメチルアニリン、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]ノネン-5(DBN)、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデセン-7(DBU)、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水素化ナトリウム、炭酸カリウム、酸化銀、ナトリウムメトキシド、カリウムt-ブトキシド等を挙げることができる。これらの触媒は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0035] エーテル化工程の溶媒としては、スルホニルオキシ体(II)の溶解度が、反応温度において、0.5質量%以上、望ましくは5質量%以上のものが好ましい。溶媒量は反応混合物中のスルホニルオキシ体(II)の濃度が0.5質量%以上、望ましくは5質量%以上となる量にするのがよい。この際、スルホニルオキシ体(II)が懸濁状態でもよいが、溶解していることが望ましい。また、使用前に溶媒中の水分を取り除くことが望ましい。具体的には、n-ヘキサン、n-ヘプタン等の炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、ジクロロメタン、四塩化炭素等のハロゲン系溶媒、ジメチルスルホキシド、N, N-ジメチルスルホキシドなどを挙げができる。これらの溶媒は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を混合して用いてもよい。

[0036] 反応温度については、通常、-200-200°Cの範囲が採用される。この範囲であれば、反応速度が低下することもなく、反応時間が長くなり過ぎることもない。また、重合物の副生が増加することもない。好ましくは、100-150°Cの範囲である。

反応圧力については、通常、絶対圧力で0.01-10MPaの範囲が採用される。こ

の範囲であれば、特別な耐圧の装置は必要ではなく、経済的である。好ましくは、常圧～10MPaの範囲である。

反応時間については、通常、1～48時間の範囲である。

[0037] 目的化合物の精製分離については、未反応のスルホニルオキシ体(II)を、炭酸水素ナトリウム水溶液等のアルカリ水溶液で加水分解して一般式(III)に相当するアルコール体に変え、該アルコール体をシリカゲル等に吸着させて行うことができる。

得られた化合物の同定は、ガスクロマトグラフィー(GC)、液体クロマトグラフィー(LC)、ガスクロマトグラフィー質量分析(GC-MS)、核磁気共鳴分光法(NMR)、赤外分光法(IR)、融点測定装置などを用いて行うことができる。

実施例

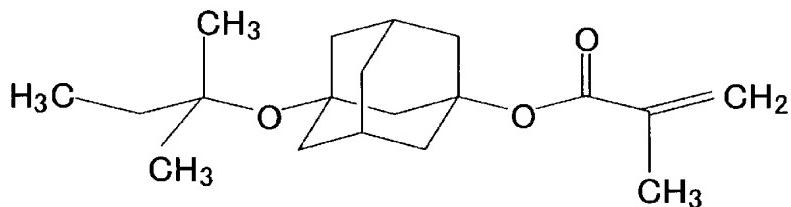
[0038] 次に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

溶媒の誘電率の値については、有機合成化学協会編 新版 溶剤ポケットブック(オーム社)および浅原照三ら 溶剤ハンドブック(講談社サイエンティフィク)よりの数値であり、混合溶媒(実施例10)の誘電率については加成則により算出した数値である。

[0039] [実施例1] (アダマンタン誘導体(I)の製造)

構造式

[0040] [化12]



燥したトリエチルアミン104. 5ミリリットル(750ミリモル)及び乾燥したテトラヒドロフラン1リットルを加え、氷浴で0°Cに冷却して攪拌した。ここにメタンスルホニルクロライド46. 4ミリリットル(600ミリモル)を加え、5分間攪拌し、ガスクロマトグラフィー分析を行ったところ、転化率92. 6%、選択率99. 8%で3-メタンスルホニルオキシ-1-アダマンチル メタクリレートが得られていることを確認した。そこに、水50ミリリットルを加え、未反応のメタンスルホニルクロライドを失活させ、エバポレーターでテトラヒドロフランを除去した。それを2リットルの分液ロートに移し、ジエチルエーテル600ミリリットル、水550ミリリットルを2回加えて2度水洗し、トリエチルアミン塩、ポリマー1. 01gを除去した。無水硫酸マグネシウム12. 0g(100ミリモル)を加え、脱水した後、濾過により、硫酸マグネシウムを除去した。それをエバポレートしてジエチルエーテルを除去し、ガスクロマトグラフィー(GC)分析及びGPC分析を行ったところ、収量が156. 26g、純度が91. 3%(GC)、97. 8%(GPC)で3-メタンスルホニルオキシ-1-アダマンチル メタクリレートが得られていることを確認した。

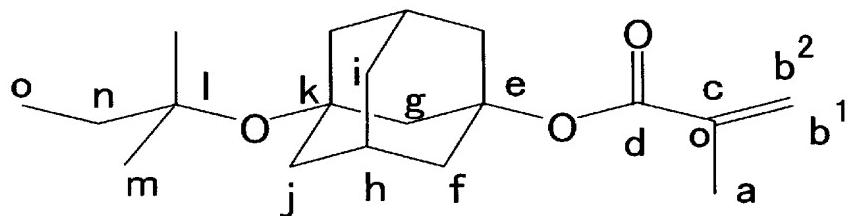
[0042] (2)エーテル化工程

2リットルのガラス反応器に、攪拌装置を取り付け、ここに(1)で得られたものを入れ、乾燥した2-メチル-2-ブタノール750. 0ミリリットル(6, 849ミリモル)及び乾燥した1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセン(DBU)80. 0ミリリットル(535ミリモル)、メキノン0. 30g(2, 000質量ppm)を加え、攪拌した。オイルバスの温度を120°Cに設定し、36時間還流した。また、6時間ごとにメキノン0. 03g(200質量ppm)を逐次添加した。ガスクロマトグラフィー分析を行ったところ、転化率86. 9%、選択率99. 8%で目的物が得られていることが分かった。転化していない、3-メタンスルホニルオキシ-1-アダマンチル メタクリレートを3-ヒドロキシ-1-アダマンチル メタクリレートにするために、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液100ミリリットルを加え、攪拌し、60°Cで8時間攪拌した。エバポレーターで2-メチル-2-ブタノールを除去した。それを2リットルの分液ロートに移し、ジエチルエーテル600ミリリットル、水550ミリリットルを2回加えて2度水洗し、DBU塩を除去した。無水硫酸マグネシウム12. 0g(100ミリモル)を加え、脱水した後、濾過により、硫酸マグネシウムを除去した。それをエバポレートしてジエチルエーテルを除去し、ガスクロマトグラフィー分析を行ったところ、収

量149.1g、純度80.7%で目的物が得られていることが分かった。それをn-ヘキサン1リットルに溶かし、それをシリカゲル100gに3-ヒドロキシ-1-アダマンチルメタクリレートを吸着させて、濾過、脱色した。エバポレーターでn-ヘキサンを除去し、無色透明液体81.0gを得た。ガスクロマトグラフィー分析を行ったところ、99.8%の純度で目的物が得られていることを確認した。以下、¹H-NMR、¹³C-NMR及びGC-MSの各データを示した。

- [0043] •核磁気共鳴分光法(NMR) : CDCl₃
¹H-NMR(500MHz) : 0.85(t, J=7.7Hz, 3H, o),
 1.21(s, 6H, m), 1.43(q, J=7.4Hz, 2H, n),
 1.48(m, 2H, h or i), 1.80(br-s, 4H, f or j),
 1.85(s, 3H, a), 1.97(d, J=11.5Hz, f or j),
 2.08(d, J=11.9Hz, f or j), 2.20(s, 2H, g),
 2.25(s, 2H, h or i), 5.43(s, b¹), 5.96(s, b²),
¹³C-NMR(126MHz) : 8.62(o), 18.27(a), 29.04(h or m),
 31.39(m or h), 35.07(g or ior n), 37.49(g or ior n),
 40.06(f or j), 43.90(j or f), 48.96(g or ior n),
 73.35(e or kor l), 76.42(e or kor l), 81.54(e or kor l),
 124.31(b), 137.85(c), 166.28(d)

- [0044] [化13]

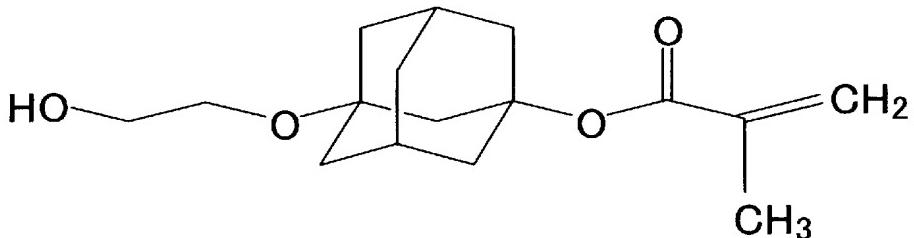


- [0045] •ガスクロマトグラフィー質量分析(GC-MS) : EI
 291(M⁺-CH₃, 0.05%), 219(M⁺-C₅H₁₁O, 100%),
 133(25.6%), 69(98.6%), 41(26.1%)

- [0046] [実施例2] (アダマンタン誘導体(I)の製造)

構造式

[0047] [化14]



[0048] で表される3-(2-ヒドロキシエトキシ)-1-アダマンチル メタクリレートの合成

(1)スルホニル化工程

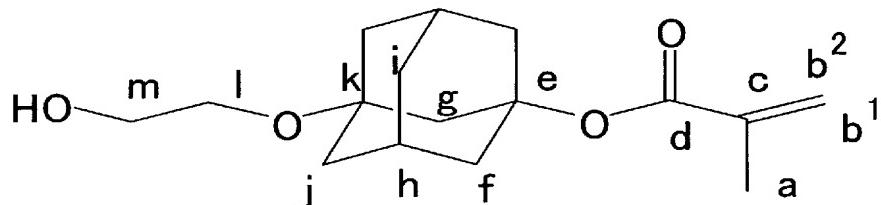
実施例1のスルホニル化工程と同様にして得られた3-メタンスルホニルオキシ-1-アダマンチル メタクリレートに、ジエチルエーテル100ミリリットルを加え、0°Cに冷却し再結晶を行ったところ、白色固体115.13gを得た。ガスクロマトグラフィー分析及びGPC分析を行ったところ、純度が99.1% (GC)、98.9% (GPC) で3-メタンスルホニルオキシ-1-アダマンチル メタクリレートが得られていることを確認した。

[0049] (2)エーテル化工程

2リットルのガラス反応器に、攪拌装置を取り付け、ここに(1)で得られたものを入れ、乾燥したエチレングリコール1100.0ミリリットル(19725ミリモル)及び乾燥したトリエチルアミン76.0ミリリットル(545ミリモル)を加え、攪拌した。オイルバスの温度を80°Cに設定し、2時間加熱した。ガスクロマトグラフィー分析を行ったところ、転化率99.9%、選択率99.8%で目的物が得られていることが分かった。反応液を2リットルの分液ロートに移し、ジエチルエーテル600ミリリットル、水200ミリリットルを加えて有機層への抽出を行い、1N希塩酸700ミリリットルを加えて水洗し、さらに、水700ミリリットルを加えて水洗し、トリエチルアミン塩を除去した。無水硫酸マグネシウム12.0g(100ミリモル)を加え、脱水した後、濾過により、硫酸マグネシウムを除去した。それをエバボレートしてジエチルエーテルを除去し、ガスクロマトグラフィー分析及びGPC分析を行ったところ、収量91.96g、純度99.5% (GC)、99.4% (GPC) で目的物が得られていることを確認した。以下、¹H-NMR、¹³C-NMR、GC-MS及び融点の各データを示した。

[0050] •核磁氣共鳴分光法(NMR): CDCl_3
 $^1\text{H-NMR}$ (500MHz):1. 52(d, $J=12. 8\text{Hz}$, 2H),
 1. 60(d, $J=12. 8\text{Hz}$, 2H), 1. 70(d, $J=11. 3\text{Hz}$, 2H),
 1. 78(d, $J=11. 3\text{Hz}$, 2H), 1. 89(s, 3H, a),
 2. 05(d, $J=11. 3\text{Hz}$, 2H), 2. 13(d, $J=11. 2\text{Hz}$, 2H),
 2. 17(s, 2H, g), 2. 36(br-s, 2H),
 2. 48(q, $J=4. 0\text{Hz}$, 1H), 3. 54(t, $J=4. 6\text{Hz}$, 2H, l),
 3. 68(q, $J=5. 0\text{Hz}$, 2H, m), 5. 49(q, $J=1. 5\text{Hz}$, b¹),
 5. 96(s, b²)
 $^{13}\text{C-NMR}$ (127MHz):18. 18(a), 30. 84(h), 34. 97(i),
 40. 04(f or j), 40. 40(j or f), 45. 11(g), 61. 48(l or m),
 62. 06(m or l), 74. 28(k), 81. 19(e), 124. 54(b),
 137. 59(c), 166. 28(d)

[0051] [化15]



[0052] •ガスクロマトグラフィー質量分析(GC-MS):EI
 281($M^+ + 1$, 0. 02%), 280(M^+ , 0. 16%), 263(0. 05%),
 262(0. 26%), 220(11. 0%), 219(40. 3%), 195(8. 7%),
 194(37. 1%), 134(24. 0%), 133(21. 7%), 69(100%)

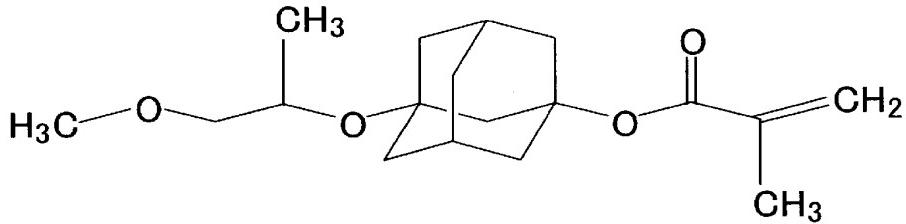
•融点:DSC

50. 0~54. 5°C

[0053] [実施例3](アダマンタン誘導体(I)の製造)

構造式

[0054] [化16]



[0055] で表される3-(2-メトキシ-1-メチルエトキシ)-1-アダマンチル メタクリレートの合成

(1)スルホニル化工程

実施例2と同様にして、純度が99. 1% (GC)、98. 9% (GPC) で3-メタンスルホニルオキシ-1-アダマンチル メタクリレートを得た。

(2)エーテル化工程

2リットルのガラス反応器に、攪拌装置を取り付け、ここに(1)で得られたものを入れ、乾燥した1-メトキシ-2-プロパノール1100. 0ミリリットル(11254ミリモル)及び乾燥したトリエチルアミン76. 0ミリリットル(545ミリモル)を加え、攪拌した。オイルバスの温度を80°Cに設定し、2時間加熱した。ガスクロマトグラフィー分析を行ったところ、転化率99. 8%、選択率99. 8%で目的物が得られていることが分かった。反応液を2リットルの分液ロートに移し、ジエチルエーテル600ミリリットル、水200ミリリットルを加えて有機層への抽出を行い、1N希塩酸700ミリリットルを加えて水洗し、さらに、水700ミリリットルを加えて水洗し、トリエチルアミン塩を除去した。無水硫酸マグネシウム12. 0g(100ミリモル)を加え、脱水した後、濾過により、硫酸マグネシウムを除去した。

それをエバボレートしてジエチルエーテルを除去し、ガスクロマトグラフィー分析及びGPC分析を行ったところ、収量106. 40g、純度99. 6% (GC)、99. 5% (GPC)で目的物が得られていることを確認した。以下、¹H-NMR、¹³C-NMR及びGC-M Sの各データを示した。

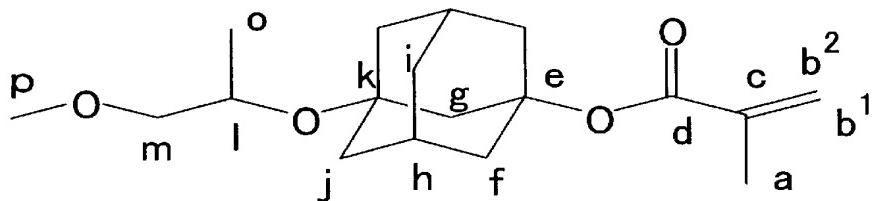
[0056] •核磁気共鳴分光法(NMR) : CDCl₃

¹H-NMR (500MHz) : 1. 21 (o), 1. 48 (m, 2H, h or i),

1. 80(br-s, 4H, f or j), 1. 85(s, 3H, a),
 1. 97(d, f or j), 2. 08(d, f or j), 2. 20(s, 2H, g),
 3. 24(s, 3H, p), 3. 34(l), 3. 50(m), 5. 43(s, b¹),
 5. 96(s, b²)

¹³C-NMR(127MHz): 17. 7(o), 18. 3(a), 29. 0(h),
 37. 5(g or i), 40. 1(f or j), 43. 9(j or f), 49. 0(g or i),
 54. 2(p), 67. 9(l), 75. 4(e or k), 76. 42(e or k),
 80. 6(m), 124. 3(b), 137. 9(c), 166. 3(d)

[0057] [化17]



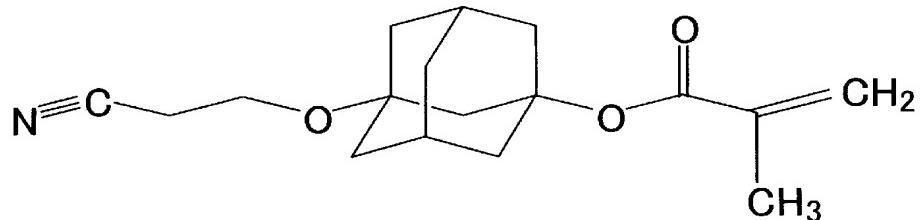
[0058] •ガスクロマトグラフィー質量分析(GC-MS): EI

263(M⁺-CH₂OCH₃, 11. 1%), 220(16. 7%), 219(100%),
 133(25. 3%), 73(12. 2), 69(99. 4%), 45(10. 4%),
 41(19. 9%)

[0059] [実施例4] (アダマンタン誘導体(I)の製造)

構造式

[0060] [化18]



[0061] で表される3-(2-シアノエトキシ)-1-アダマンチルメタクリレートの合成

(1)スルホニル化反応

実施例2と同様にして、純度が99. 1%(GC)、98. 9%(GPC)で3-メタンスルホニ

ルオキシ-1-アダマンチル メタクリレートを得た。

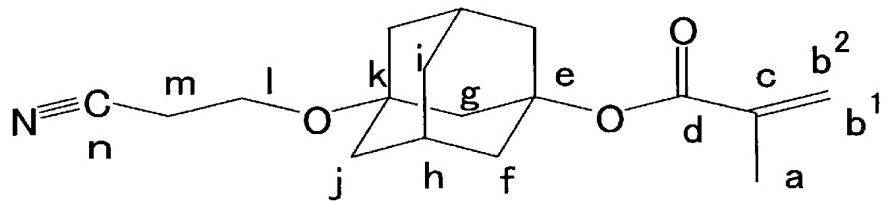
(2) エーテル化反応

2リットルのガラス反応器に、攪拌装置を取り付け、ここに(1)で得られたものを入れ、乾燥した3-ヒドロキシプロピオニトリル1100.0ミリリットル(16110ミリモル)及び乾燥したトリエチルアミン76.0ミリリットル(545ミリモル)を加え、攪拌した。オイルバスの温度を80°Cに設定し、2時間加熱した。ガスクロマトグラフィー分析を行ったところ、転化率99.8%、選択率99.8%で目的物が得られていることが分かった。反応液を2リットルの分液ロートに移し、ジエチルエーテル600ミリリットル、水200ミリリットルを加えて有機層への抽出を行い、1N希塩酸700ミリリットルを加えて水洗し、さらに、水700ミリリットルを加えて水洗し、トリエチルアミン塩を除去した。無水硫酸マグネシウム12.0g(100ミリモル)を加え、脱水した後、濾過により、硫酸マグネシウムを除去した。

それをエバポレートしてジエチルエーテルを除去し、ガスクロマトグラフィー分析及びGPC分析を行ったところ、収量95.9g、純度98.5%(GC)、99.0%(GPC)で目的物が得られていることを確認した。以下、¹H-NMR、¹³C-NMR及びGC-MSの各データを示した。

- [0062] •核磁気共鳴分光法(NMR):CDCl₃
¹H-NMR(500MHz):1.48(m, 2H, h or i),
1.80(br-s, 4H, f or j), 1.85(s, 3H, a),
1.97(d, f or j), 2.08(d, f or j), 2.20(s, 2H, g),
2.58(m), 3.74(l), 5.43(s, b¹), 5.96(s, b²)
¹³C-NMR(127MHz):19.6(m), 18.3(a), 29.0(h),
37.5(g or i), 40.1(f or j), 43.9(j or f), 49.0(g or i),
61.0(l), 75.4(e or k), 76.42(e or k), 117.7(n),
124.3(b), 137.9(c), 166.3(d)

[0063] [化19]



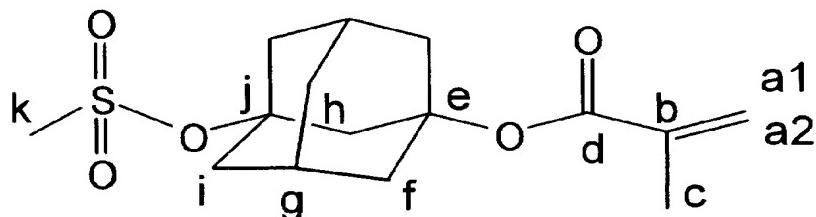
[0064] •ガスクロマトグラフィー質量分析(GC-MS):EI

290($M^+ + 1$, 0. 18%), 289(M^+ , 1. 4%), 204(43. 1%),
 203(100%), 148(76. 9%), 135(39. 3%), 92(78. 3%),
 69(88. 6%), 41(69. 9%)

[0065] [実施例5] (アダマンタン誘導体(II)の製造・分離時に貧溶媒使用)

構造式

[0066] [化20]



[0067] で表される3-メタンスルホニルオキシ-1-アダマンチルメタクリレートの合成

2リットルのガラス反応器に、攪拌装置、滴下ロートを取り付け、そこへ3-ヒドロキシ-1-アダマンチルメタクリレート(アダマンテートHM、出光興産製) 118. 16g(500ミリモル)、乾燥したトリエチルアミン104. 5ミリリットル(750ミリモル)及び乾燥したテトラヒドロフラン1リットルを加え、氷浴で0°Cに冷却して攪拌した。そこへメタンスルホニルクロライド46. 4ミリリットル(600ミリモル)を1時間かけて滴下した。さらに1時間攪拌し、ガスクロマトグラフィー分析を行ったところ、3-ヒドロキシ-1-アダマンチルメタクリレートは完全に転化し、選択率99. 5%で目的物が得られていることを確認した。そこへ、水50ミリリットルを加え、未反応のメタンスルホニルクロライドを失活させ、エバポレーターでテトラヒドロフランを除去した。それを2リットルの分液ロートに移し、ジエチルエーテル600ミリリットル、水550ミリリットルを2回加えて2度水洗し、トリエチルアミ

ン塩を除去した。それをエバポレーターでジエチルエーテルを除去した後、300ミリリットルのメタノールを加え、ポリマーを沈殿させ、ろ過によりポリマー31.44gを除去した。濾液をエバポレーターでメタノールを除いた後、ジエチルエーテル200ミリリットル、無水硫酸マグネシウム12.0g(100ミリモル)を加え、脱水した後、濾過により、硫酸マグネシウムを除去した。それをエバポレーターでジエチルエーテルを除去し、ガスクロマトグラフィー分析及びGPC分析を行ったところ、収量が115.37g、純度が98.2%(GC)、98.7%(GPC)で目的物が得られていることを確認した。そこへジエチルエーテル50ミリリットルを加え、-20°Cに冷却し、再結晶により、白色固体102.21gを得た。ガスクロ分析を行ったところ、98.9%の純度で目的物が得られていることを確認した。

この化合物の分析結果を以下に示す。

- [0068] •核磁気共鳴分光法(NMR): CDCl_3
 ^1H -NMR(500MHz):1.55(g)、1.85(c)、
 2.04~2.06(f or i)、2.13~2.16(f or i)、
 2.18(h)、2.39(f or i)、2.58(f or i)、
 2.97(k)、5.47~5.48(a2)、5.98(a1)
 ^{13}C -NMR(127MHz):18.3(c)、31.5(k)、
 34.3(f or h or i)、39.5(f or h or i)、
 40.9(g)、41.7(f or h or i)、
 46.6(f or h or i)、80.6(j)、90.3(e)、
 125.0(a)、137.4(b)、166.2(d)
 •ガスクロマトグラフィー質量分析(GC-MS):EI
 315($\text{M}^+ + 1$, 2.%)、314(M^+ , 11.4%)、149(78.8%)、
 133(82.6%)、69(100%)

- [0069] [実施例6](アダマンタン誘導体(II)の製造、反応時に低誘電率の有機溶媒を使用
)

200mLのガラス反応器に攪拌装置、滴下漏斗および温度計を取り付け、ここにアダマンテートHM(出光興産製:3-ヒドロキシ-1-アダマンチルメタクリレート)10.0g(

42ミリモル)、トリエチルアミン8. 8mL(63ミリモル)およびトルエン84. 0mLを加え、25°Cの水浴に漬け攪拌した。ここにメタンスルホニルクロライド4. 0mL(50ミリモル)を35分かけて滴下した。その後さらに25分間攪拌した。そこに水10mLを加え、未反応のメタンスルホニルクロライドを失活させた。反応液の一部をとりGPC測定を行い目的物と重合体の生成割合を測定した。残りの反応液を200mLの分液漏斗に移し、水40mLを加えて水洗し、その後有機層を1ミルモル/mL塩酸50mLで洗浄し、次いで水50mLで洗浄した。この分液操作の過程でポリマーが析出することはなかつた。無水硫酸マグネシウム6. 0g(50ミリモル)を加え、脱水した後、濾過により硫酸マグネシウムを除去した。濾液をエバポレーターに付し、トルエンを留去した後、得られた粘ちよう物を0°Cに冷却し、結晶化させた。これを少量のn-ヘキサンで洗浄した後、結晶を濾過により分け、恒量になるまで減圧乾燥させ目的物のアダマンタン誘導体(3-メタンスルホニルオキシ-1-アダマンチル メタクリレート)を得た。原料のアダマンタン化合物に対する目的物の収率(モル%)およびガスクロマトグラフィーによる純度(質量%)、GPC測定による重合体生成割合(質量%)の結果を第1表に示す。

[0070] [実施例6-1] (アダマンタン誘導体(II)の製造、反応時に低誘電率の有機溶媒を使用せず)

200mLのガラス反応器に攪拌装置、滴下漏斗および温度計を取り付け、ここにアダマンテートHM(出光興産製:3-ヒドロキシ-1-アダマンチルメタクリレート)10. 0g(42ミリモル)、トリエチルアミン8. 8mL(63ミリモル)およびテトラヒドロフラン84mLを加え、25°Cの水浴に漬け攪拌した。ここにメタンスルホニルクロライド4. 0mL(50ミリモル)を35分かけて滴下した。その後さらに25分間攪拌した。そこに水10mLを加え、未反応のメタンスルホニルクロライドを失活させた。反応液の一部をとりGPC測定を行い目的物と重合体の生成割合を測定した。残りの反応液を300mLの分液漏斗に移し、ジエチルエーテル100mL、水40mLを加えて水洗した。その時、ポリマーが析出し分液漏斗に付着、また有機層と水層の分離の際に分液漏斗のコックがポリマーにより詰まり、分液に手間がかかつた。その後有機層を1ミルモル/mL塩酸50mLで洗浄し、次いで水50mLで洗浄した。無水硫酸マグネシウム6. 0g(50ミリモル)を加え、脱水した後、濾過により硫酸マグネシウムを除去した。濾液をエバポレーターに

付し、溶媒を留去した後、得られた粘ちよう物を0°Cに冷却し、結晶化させた。これを少量のn—ヘキサンで洗浄した後、結晶を濾過により分け、恒量になるまで減圧乾燥させ目的物を得た。目的物の収率およびガスクロマトグラフィーによる純度、GPC測定による重合体生成割合の結果を第1表に示す。

[0071] [実施例7] (アダマンタン誘導体(II)の製造、反応時に低誘電率の有機溶媒を使用)

200mLのガラス反応器に攪拌装置、滴下漏斗および温度計を取り付け、ここにアダマンテートHM(出光興産製:3-ヒドロキシ-1-アダマンチルメタクリレート)10.0g(42ミリモル)、トリエチルアミン8.8mL(63ミリモル)およびトルエン42mLを加え、攪拌しながら氷浴で5°Cに冷却した。ここにメタンスルホニルクロライド4.0mL(50ミリモル)を3分かけて滴下した。その後さらに5分間攪拌した。そこに水10mLを加え、未反応のメタンスルホニルクロライドを失活させた。反応液の一部をとりGPC測定を行い目的物と重合体の生成割合を測定した。残りの反応液を200mLの分液漏斗に移し、水40mLを加えて水洗し、その後有機層を1ミリモル/mL塩酸50mLで洗浄し、次いで水50mLで洗浄した。この分液操作の過程でポリマーが析出することはなかつた。無水硫酸マグネシウム6.0g(50ミリモル)を加え、脱水した後、濾過により硫酸マグネシウムを除去した。濾液をエバポレーターに付し、トルエンを留去した後、得られた粘ちよう物を0°Cに冷却し、結晶化させた。これを少量のn—ヘキサンで洗浄した後、結晶を濾過により分け、恒量になるまで減圧乾燥させ目的物を得た。目的物の収率およびガスクロマトグラフィーによる純度、GPC測定による重合体生成割合の結果を第1表に示す。

[0072] [実施例7-1] (アダマンタン誘導体(II)の製造、反応時に低誘電率の有機溶媒を使用せず)

200mLのガラス反応器に攪拌装置、滴下漏斗および温度計を取り付け、ここにアダマンテートHM(出光興産製:3-ヒドロキシ-1-アダマンチルメタクリレート)10.0g(42ミリモル)、トリエチルアミン8.8mL(63ミリモル)およびテトラヒドロフラン42mLを加え、攪拌しながら氷浴で5°Cに冷却した。ここにメタンスルホニルクロライド4.0mL(50ミリモル)を3分かけて滴下した。その後さらに5分間攪拌した。そこに水10mLを

加え、未反応のメタンスルホニルクロライドを失活させた。反応液の一部をとりGPC測定を行い目的物と重合体の生成割合を測定した。残りの反応液を300mLの分液漏斗に移し、ジエチルエーテル100mL、水40mLを加えて水洗した。その時、ポリマーが析出し分液漏斗に付着した。その後有機層を1ミリモル／mL塩酸50mLで洗浄し、次いで水50mLで洗浄した。無水硫酸マグネシウム6.0g(50ミリモル)を加え、脱水した後、濾過により硫酸マグネシウムを除去した。濾液をエバボレーターに付し、溶媒を留去した後、得られた粘ちよう物を0°Cに冷却し、結晶化させた。これを少量のn-ヘキサンで洗浄した後、結晶を濾過により分け、恒量になるまで減圧乾燥させ目的物を得た。目的物の収率およびガスクロマトグラフィーによる純度、GPC測定による重合体生成割合の結果を第1表に示す。

- [0073] [実施例7-2] (アダマンタン誘導体(II)の製造、反応時に低誘電率の有機溶媒を使用せず)

実施例7においてトルエンを塩化メチレンに変えた以外は実施例7と同様にして目的物を得た。分液の過程でポリマーが析出した。目的物の収率およびガスクロマトグラフィーによる純度、GPC測定による重合体生成割合の結果を第1表に示す。

- [0074] [実施例8] (アダマンタン誘導体(II)の製造、反応時に低誘電率の有機溶媒を使用)

実施例7においてトルエン42mLを84mLに変えた以外は実施例7と同様にして目的物を得た。分液の過程でポリマーが析出することはなかった。目的物の収率およびガスクロマトグラフィーによる純度、GPC測定による重合体生成割合の結果を第1表に示す。

- [0075] [実施例9] (アダマンタン誘導体(II)の製造、反応時に低誘電率の有機溶媒を使用)

実施例7においてトルエンを酢酸エチルに変えた以外は実施例7と同様にして目的物を得た。分液の過程でポリマーが析出することはなかった。目的物の収率およびガスクロマトグラフィーによる純度、GPC測定による重合体生成割合の結果を第1表に示す。

- [0076] [実施例10] (アダマンタン誘導体(II)の製造、反応時に低誘電率の有機溶媒を使用)

実施例7においてトルエンをシクロヘキサン22mLとテトラヒドロフラン22mLの混合

溶媒に変えた以外は実施例7と同様にして目的物を得た。分液の過程でポリマーが析出することはなかった。目的物の収率およびガスクロマトグラフィーによる純度、GPC測定による重合体生成割合の結果を第1表に示す。

[0077] [表1]

第1表

	実施例6	実施例6-1	実施例7	実施例7-1	実施例7-2	実施例8	実施例9	実施例10
溶媒使用量(mL)	84		42			84		
トルエン							22	
シクロヘキサン								42
酢酸エチル								22
テトラヒドロフラン	84			42				
塩化メチレン					42			
溶媒の誘電率	2.2	8.2	2.2		8.2	9.1	2.2	6.0
反応方法							5.1	
浴温度(°C)	25	25	5	5	5	5	5	5
滴下時間(min)	35	35	3	3	3	3	3	3
後搅拌時間(min)	25	25	5	5	5	5	5	5
アダマンタン誘導体(II)								
收率(モル%)	95	66	94	90	86	96	95	95
純度(質量%)	99.0	98.3	99.1	97.7	94.8	99.4	98.9	98.9
重合体の生成割合(質量%)	0.4	28.8	0.6	4.4	8.3	0.3	2.2	1.9

産業上の利用可能性

[0078] 一般式(I)で表される本発明のアダマンタン誘導体(I)および、一般式(II)で表される本発明のアダマンタン誘導体(II)は、共に新規なアダマンチル(メタ)アクリレート化合物であって、フォトリソグラフィー分野における感光性樹脂などの機能性樹脂のモノマーとして有用である。

本発明のアダマンタン誘導体(I)は、露光後の表面荒れ(LER:レジストの側面にできる凹凸、LWR:配線を真上から見た場合のうねり)及びPEB(露光によって発生した酸を、拡散させるための熱処理)の温度依存性等の改善効果が期待できる。

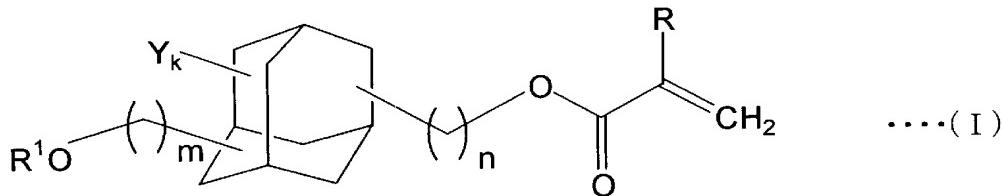
また、本発明のアダマンタン誘導体(II)は、レジスト剤混合液の一成分であるPAG(光酸発生剤)との相溶性が向上すると考えられ、均質な膜を作ることができ、それにより露光後の表面荒れ(LER:レジストの側面にできる凹凸、LWR:配線を真上から見た場合のうねり)の改善効果が期待できる。

さらに、本発明のアダマンタン誘導体(I)およびアダマンタン誘導体(II)の製造方法により、これらのアダマンタン誘導体を高収率で製造することができる。特に、20°Cにおける誘電率が8以下の有機溶媒中で反応させるアダマンタン誘導体(II)の製造方法においては、重合体の生成が抑制できるのでハンドリングの面においても改善され、効率よく工業的に有利に製造することができる。

請求の範囲

[1] 一般式(I)

[化1]



(式中、Rは水素原子、メチル基又はCF₃基、Yは炭素数1～10のアルキル基、ハロゲン原子、水酸基又は2つのYが一緒になって形成された=Oを示す。また、複数のYは同じでもよく、異なっていてもよい。R¹は炭素数1～10のアルキル基又はシクロアルキル基を示し、その構造の一部にヘテロ原子及び／又はニトリル基を含んでいてもよい。kは0～14の整数を示し、m、nは独立に、0～4の整数を示す。)

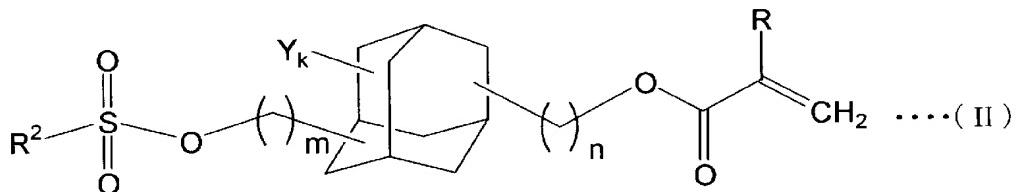
で表される構造を有することを特徴とするアダマンタン誘導体。

[2] Y以外の置換基が橋頭位に存在するものである請求項1に記載のアダマンタン誘導体。

[3] R¹が、Oに隣接する第3級の炭素を有するものである請求項1又は2に記載のアダマンタン誘導体。

[4] 一般式(II)

[化2]



(式中、Rは水素原子、メチル基又はCF₃基、R²は炭素数1～10のアルキル基、フェニル基、アルキルフェニル基、又はCF₃基、Yは炭素数1～10のアルキル基、ハロゲン原子、水酸基又は2つのYが一緒になって形成された=Oを示す。また、複数のYは同じでもよく、異なっていてもよい。kは0～14の整数を示し、m、nは独立に、0～4

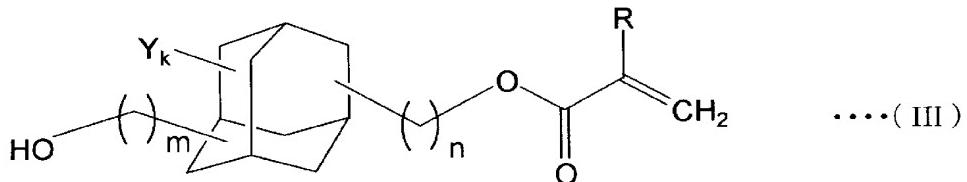
の整数を示す。)

で表される構造を有することを特徴とするアダマンタン誘導体。

[5] R^2 がメチル基である請求項4に記載のアダマンタン誘導体。

[6] 一般式(III)

[化3]



(式中、Rは水素原子、メチル基又は CF_3 基、Yは炭素数1～10のアルキル基、ハロゲン原子、水酸基又は2つのYが一緒になって形成された=Oを示す。また、複数のYは同じでもよく、異なっていてもよい。kは0～14の整数を示し、m、nは独立に、0～4の整数を示す。)

で表されるアダマンタン化合物のアルコール体と、一般式(IV)

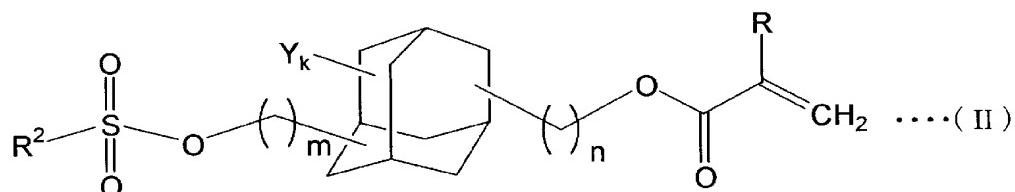
[化4]



(式中、 R^2 は炭素数1～10のアルキル基、フェニル基、アルキルフェニル基、又は CF_3 基を示し、Xは水酸基又はハロゲン原子を示す。)

で表されるスルホニル化合物を反応させることを特徴とする、一般式(II)

[化5]

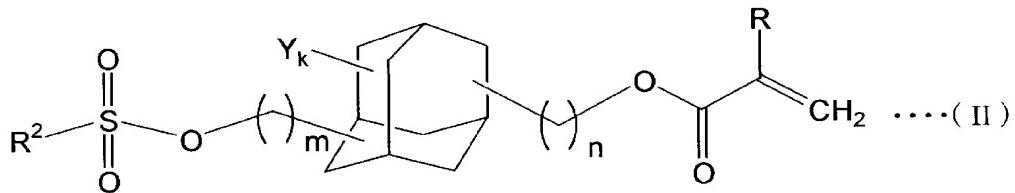


(式中、R、 R^2 、Y、k、m及びnは前記と同じである。)

で表される構造を有するアダマンタン誘導体の製造方法。

- [7] 一般式(III)で表されるアダマンタン化合物のアルコール体と、一般式(IV)で表されるスルホニル化合物を、20°Cにおける誘電率が8以下の有機溶媒中で反応させる請求項6に記載のアダマンタン誘導体の製造方法。
- [8] 一般式(IV)で表されるスルホニル化合物が、メチルスルホニルハライドである請求項6又は7に記載のアダマンタン誘導体の製造方法。
- [9] 一般式(III)で表されるアダマンタン化合物のアルコール体と、一般式(IV)で表されるスルホニル化合物を反応させた後、反応終了液から反応生成物を分離し、次いで、該反応生成物に、その中に含まれる副生重合物に対する貧溶媒を加え、生成する副生重合物の沈殿を除去する請求項6～8に記載のアダマンタン誘導体の製造方法。
- [10] 副生重合物に対する貧溶媒が、メタノールである請求項9に記載のアダマンタン誘導体の製造方法。
- [11] 一般式(II)

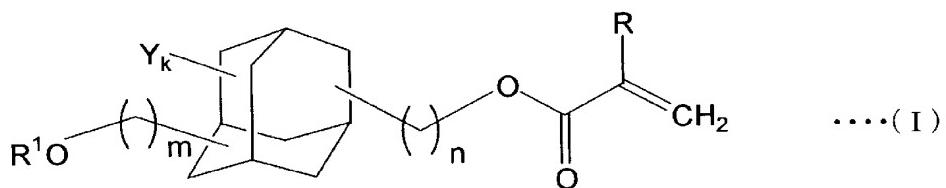
[化6]



(式中、Rは水素原子、メチル基又はCF₃基、R²は炭素数1～10のアルキル基、フェニル基、アルキルフェニル基、又はCF₃基を示し、Yは炭素数1～10のアルキル基、ハロゲン原子、水酸基又は2つのYが一緒になって形成された=Oを示す。また、複数のYは同じでもよく、異なっていてもよい。kは0～14の整数を示し、m、nは独立に、0～4の整数を示す。)

で表される構造を有するアダマンタン誘導体を、アルコールと反応させることを特徴とする、一般式(I)

[化7]



(式中、R¹は炭素数1～10のアルキル基又はシクロアルキル基を示し、その構造の一部にヘテロ原子及び／又はニトリル基を含んでいてもよい。R、Y、k、m及びnは前記に同じである。)

で表されるアダマンタン誘導体の製造方法。

- [12] 3-メタンスルホニルオキシ-1-アダマンチル(メタ)アクリレートをアルコールと反応させる請求項11に記載のアダマンタン誘導体の製造方法。
- [13] アルコールが、第3級アルコールである請求項11又は12に記載のアダマンタン誘導体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/001404

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C07C69/54, 67/29, 303/28, 303/44, 309/66

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C07C69/54, 67/29, 303/28, 303/44, 309/66

 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
 Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 CA (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2000-122295 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 28 April, 2000 (28.04.00), Claims; examples & EP 999474 A1 & US 6391520 B1	1-3
A	JP 2001-240625 A (Toshiba Corp.), 04 September, 2001 (04.09.01), Claims; examples (Family: none)	4-13 1-13
A	JP 2001-048931 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 20 February, 2001 (20.02.01), Claims; examples & EP 1172384 A1	1-13

 Further documents are listed in the continuation of Box C.

 See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

 Date of the actual completion of the international search
 25 April, 2005 (25.04.05)

 Date of mailing of the international search report
 17 May, 2005 (17.05.05)

 Name and mailing address of the ISA/
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl.⁷ C07C69/54, 67/29, 303/28, 303/44, 309/66

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl.⁷ C07C69/54, 67/29, 303/28, 303/44, 309/66

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CA(STN), REGISTRY(STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 2000-122295 A (ダイセル化学工業株式会社) 2000.04.28, 【特許請求の範囲】、【実施例】等 & EP 999474 A1 & US 6391520 B1	1-3 4-13
A	JP 2001-240625 A (株式会社東芝) 2001.09.04, 【特許請求の範囲】、【実施例】等 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2001-048931 A (ダイセル化学工業株式会社) 2001.02.20, 【特許請求の範囲】、【実施例】等 & EP 1172384 A1	1-13

「C欄の続きにも文献が列挙されている。

「パテントファミリーに関する別紙を参照。」

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

25.04.2005

国際調査報告の発送日

17.5.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

菅原 洋平

4V 3133

電話番号 03-3581-1101 内線 3483